

(19)

(11) Publication number:

55019211 A

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 53090925

(51) Int'l. Cl.: C07C 85/26 C07C 87/02

(22) Application date: 27.07.78

(30) Priority:

(43) Date of application publication: 09.02.80

(84) Designated contracting states:

(71) Applicant: MITSUI TOATSU CHEM INC

(72) Inventor: TAMAOKI AKIHIRO
YAMAMOTO KOSUKE
MAEDA KAZUO

(74) Representative:

(54) PURIFICATION OF ORGANIC AMINE

(57) Abstract:

POSE: To purify a crude organic amine containing a large amount of alcohol, in a simple process, by distilling the crude organic amine in the presence of safely treatable KOH, to remove the alcohol.

CONSTITUTION: An alcohol-free organic amine is obtained by the distillation of a crude organic amine containing an alcohol as an impurity after addition of ≥ 1 mole, pref. 2-5 moles of KOH, based on 1 mole of the alcohol, to the crude amine to form potassium alcoholate. The organic amine is the one which can be stably distilled in the presence of KOH. The alcohol is primary, secondary and/or tertiary alcohols. The content of the alcohol in the crude amine is pref. $\leq 30\%$ to prevent the lowering the efficiency of the distillation.

COPYRIGHT: (C)1980,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

⑫特許公報 (B2) 昭55-19211

⑬Int.Cl.⁹
C 07 D 235/32識別記号
7306-4C

⑭⑮公告 昭和55年(1980)5月24日

発明の数 1

(全3頁)

I

2

⑯2-ベンズイミダゾールカルバミン酸アルキル
エステルの製造法

⑰特 願 昭49-47391

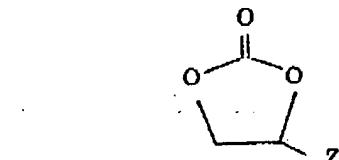
⑱出 願 昭49(1974)4月25日
公 開 昭50-137979

5

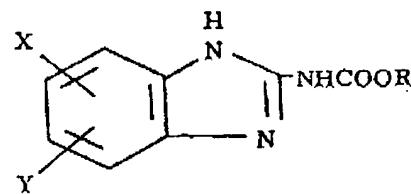
⑲昭50(1975)11月1日

⑳発明者 猪瀬健市
中津市中央町1丁目3番35号㉑発明者 向井俊彦
中津市新堀町756の2㉒発明者 末延之和
豊前市大学吉木668㉓発明者 花山直樹
福岡県築上郡吉富町大字広津
1336㉔出願人 吉富製薬株式会社
大阪市東区平野町3丁目35番地

㉕代理人 弁理士 高宮城勝



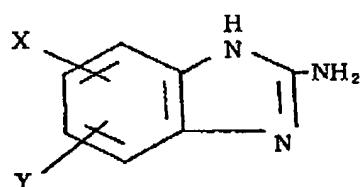
(式中、Zは水素原子、メチル基またはフェニル基を表わす)
で表わされるエチレンカーボネート誘導体および
10 1~4個の炭素原子を有するアルコールとを塩基の存在下に反応させることを特徴とする一般式



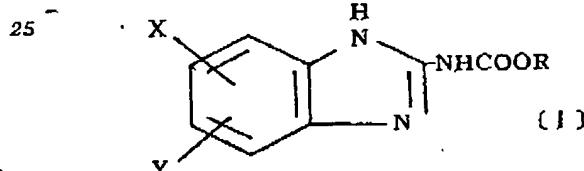
(式中、XおよびYは前記と同義、Rは炭素数1
20~4個のアルキル基を表わす)
で表わされる化合物の製造法。

発明の詳細な説明

本発明は一般式



(式中、XおよびYは同一または異つて水素原子、
1~4個の炭素原子を有するアルキル基、1~4
個の炭素原子を有するアルコキシ基、ハロゲン原
子またはニトロ基を表わす)
で表わされる2-アミノベンズイミダゾール類と
一般式



(式中、XおよびYは同一または異つて水素原子、
1~4個の炭素原子を有するアルキル基(メチル、
エチル、プロピル、ブチルなど)、1~4個の炭
素原子を有するアルコキシ基(メトキシ、エトキ
シ、プロポキシ、ブロキシなど)、ハロゲン原子
35 (Cl, Br, Fなど)またはニトロ基を表わし、
Rは1~4個の炭素原子を有するアルキル基(メ

3

チル、エチル、ブロビル、ブチルなど)を表わす)で表わされる2-ベンズイミダゾールカルバミン酸アルキルエステル類の新規な製造法に関するものである。

従来、上記一般式(I)で示される化合物の代表的製法としては下記の方法が公知である。

(1) チオ尿素をジメチル硫酸でメチル化して2-メチルチオウロニウム硫酸塩とした後、アルキルクロロホルメートを脱酸剤の存在下に作用させて3-アルコキシカルボニル-2-メチルイソチオ尿素とし、つぎに置換または未置換-0-フェニレンジアミン類と縮合閉環させる方法(米国特許第3010968号)。

(2) シアナミド塩またはシアナミドとアルキルクロロホルメートとを反応させて、アルキルシアノカルバミン酸エステル塩に導き、ついでこれをO-フェニレンジアミン類と縮合閉環させる方法(特公昭45-31935)。

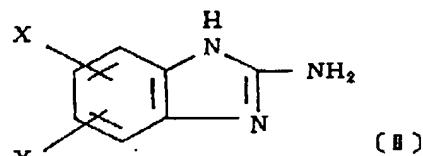
ところで上記(1)の方法では反応過程において有害なメルカブタンが副生するから、工業的規模での生産にあたっては回収除去設備と事故防止設備等を必要とする。さらにこの方法による最終製品についても、痕跡量でも悪臭の強いメルカブタンが微量残るという欠点を有している。

また上記(2)の方法については、原料は精製困難なカルシウムシアミドや不安定なシアナミドを使用するためアルキルクロロホルメートの損失をまねきやすく、製品の収率変動がある等、工業的に有利な方法とはいえない。

本発明者らは、上記の欠点を有しない、工業的にも有利な一般式(I)の化合物の新規製法の開発を種々検討した結果、本発明を完成したもので、本発明の方法によれば、製品にまで随伴する悪臭、有害な副生物は生成せず、また本反応に使用する原料はすべて化学的に安定で容易に入手でき、かつ安全衛生面からも取扱い容易である。さらに反応条件は温和で、かつ反応時間も短い上、反応収率が高いものである。本発明は工業的方法として非常に価値のあるものである。

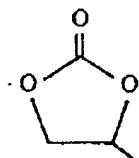
本発明は、一般式

4



(II)

で示される2-アミノベンズイミダゾール類と一般式



Z

(III)

で示されるエチレンカーボネート誘導体、および一般式

ROH

(IV)

で示されるアルコールとを塩基の存在下に反応させることによつて前記一般式(I)の化合物を製造する方法である(上記式中のX、Y、ZおよびRは前記と同様)。

一般式(II)の2-アミノベンズイミダゾール類の具体例としては、たとえば2-アミノベンズイミダゾール、2-アミノ-5-クロロベンズイミダゾール、2-アミノ-5-フルオロベンズイミダゾール、2-アミノ-5-メチルベンズイミダゾール、2-アミノ-5-ニトロベンズイミダゾール、2-アミノ-5-メトキシベンズイミダゾール、2-アミノ-5,6-ジメチルベンズイミダゾールなどがあげられる。

化合物(III)のエチレンカーボネート誘導体の具体例としては、たとえばエチレンカーボネート、ブロピレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネートなどがあげられる。

化合物(IV)のアルコールとしては、たとえばメチルアルコール、エチルアルコール、n-ブチルアルコールなどがあげられる。

この反応においては、これらの2-アミノベンズイミダゾール類(II)1モルに対して、エチレンカーボネート誘導体(III)およびアルコール類(IV)は類モル反応させるのが適当であるが、反応方式や他の条件等を変えることによつて、その量は適宜、増減できる。

塩基としては、ナトリウムメトキサイド、ナト

リウムエトキサイドのようなアルカリ金属アルコレート、また苛性ソーダ、苛性カリや水酸化カルシウム等のようなアルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物、更にトリエチルアミン、ビペリジン、ジメチルアニリン、ピリジンや1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7、ジオルト-トリルーグアニジン等の有機塩基などが用いられる。

尚、使用する塩基の量は化合物(I)1モルに対して、約1/100モルから約5モルの範囲で任意に選ばれるが、特に1/10モルから2モル程度が適当である。反応溶媒としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキサイド等も好結果を与えるが、一般には反応試剤であるアルコール類(IV)を使用するのが有利である。

反応温度は室温から160℃が適当であるが、一般に溶媒の沸点付近の温度が好ましい。

また反応時間は、上述した反応諸条件の組合せにより異なるが、一般に2~5時間以内に反応は完結する。

以下、実施例により本発明を説明する。

実施例 1

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸メチルエステルの製造

2-アミノベンズイミダゾール6.6g、エチレンカーボネート6.2gをメタノール30mlに溶解させた後、金属ソーダ1.2gを20mlのメタノールに加えて調製したナトリウム・アルコレートのメタノール溶液を40~50℃で滴下する。滴下終了後、60~65℃で3時間攪拌した後、フラスコ内容物を冷却し結晶を汎過する。汎別した白色結晶をメタノール50ml、水50mlさらにメタノール50mlで順に洗い、乾燥して標題目的化合物8.9gが得られる。融点280℃以上

実施例 2

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸メチルエ

ステルの製造

2-アミノベンズイミダゾール1.3g、プロピレンカーボネート15gをメタノール5mlに溶解させた後、金属ソーダ0.3gをメタノール7.5mlに加えて調製したナトリウムメトキサイドのメタノール溶液を40~50℃で滴下する。滴下終了後、60~70℃で3時間攪拌した後、実施例1と同様に処理すると標題の目的化合物1.4gが得られる。融点280℃以上

実施例 3

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸メチルエステルの製造

2-アミノベンズイミダゾール2.6g、エチレンカーボネート35g、トリエチルアミン3.0gおよびメタノール20mlを混合し、60~70℃で5時間加熱する。以下実施例1と同様に処理すると標題化合物1.2gが得られる。融点280℃以上

実施例 4

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸エチルエステルの製造

2-アミノベンズイミダゾール6.6gとエチレンカーボネート6.2gをエタノール30mlに溶解した後、金属ソーダ1.2gを20mlのエタノール25mlに溶かした溶液を40~50℃で滴下する。以下実施例1と同様に反応および処理すると、白色の標題化合物4.3gが得られる。融点280℃以上

実施例 5

5-ニトロ-2-ベンズイミダゾールカルバミン酸メチルエステルの製造

2-アミノ-5-ニトロベンズイミダゾール1.8gとエチレンカーボネート13gをメタノール20mlに溶かした後、金属ソーダ0.3gを10mlのメタノールにとかした溶液を常温で滴下する。以下実施例1と同様に反応および処理すると標題の目的化合物が白色結晶として1.9gが得られる。融点280℃以上。